

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 1 日 (01.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/081064 A1

(51) 国際特許分類⁷: G03F 7/11, H05K 3/34

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002575

(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 18 日 (18.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-044929 2004 年 2 月 20 日 (20.02.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 西村 洋子

(NISHIMURA, Hiroko) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 太田 克 (OHTA, Masaru) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 猪俣 克巳 (INOMATA, Katsumi) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 岩永 伸一郎 (IWANAGA, Shin-ichiro) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP).

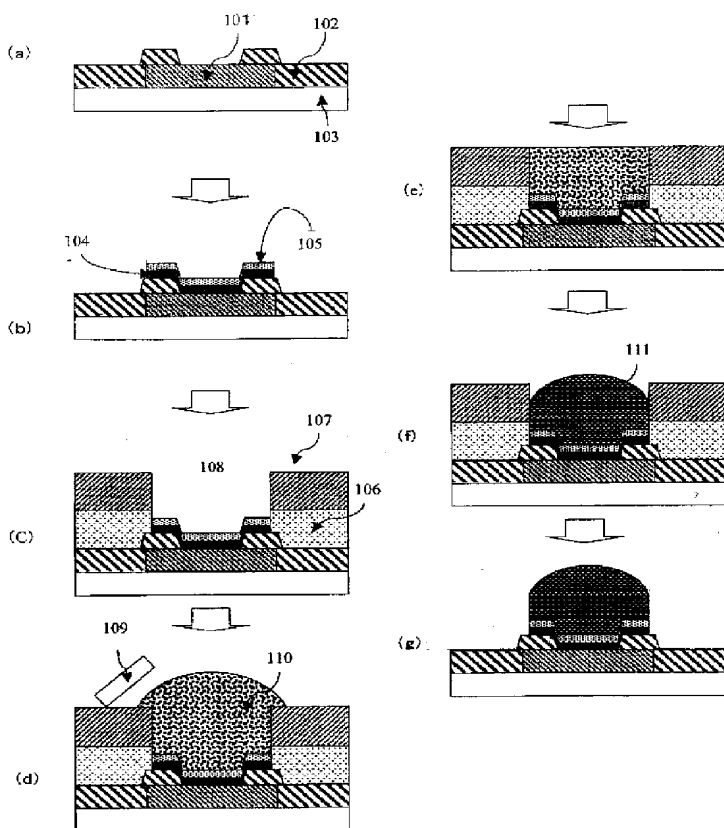
(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: BILAYER LAMINATED FILM FOR BUMP FORMATION AND METHOD OF BUMP FORMATION

(54) 発明の名称: バンプ形成用二層積層膜、およびバンプ形成方法



(57) Abstract: A negative radiation-sensitive bilayer laminated film for bump formation, characterized in that a composition comprising polymer (A) with specified structural unit and organic solvent (B) is used as an underlayer of the bilayer laminated film for bump formation; and a method of bump formation with the use of the laminated film. Thus, there is provided a negative radiation-sensitive bilayer laminated film for bump formation that excels in solder paste printability and pattern configuration and that can be easily detached from substrates, and further provided a method of bump production therewith.

(57) 要約: 本発明は、特定の構造単位を有する重合体 (A)、および有機溶媒 (B) を含有する組成物を、バンプ形成用二層積層膜の下層として用いることを特徴とするバンプ形成用のネガ型感放射線性二層積層膜および、該積層膜を用いたバンプの形成方法に関する発明である。このような本発明により、半田ペーストの印刷性、およびパターン形状に優れ、基板からの剥離も容易であるバンプ形成用のネガ型感放射線性二層積層膜、およびこれを用いたバンプの製造方法を提供することができる。

WO 2005/081064 A1



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

バンプ形成用二層積層膜、およびバンプ形成方法

技術分野

- [0001] 本発明は、多層プリント配線板にICチップを実装する際に使用される半田バンプなどの低融点金属バンプの形成方法、および該形成方法に好適に用いられる二層積層膜に関する発明である。

背景技術

- [0002] ICチップなどを実装するために半田バンプなどの低融点金属バンプを形成するには、ICチップ側に形成する場合と多層プリント基板側に形成する場合がある。
- [0003] ICチップ側にバンプを形成する例として、BGA (Ball Grid Array) があるが、これは一般的にはICチップがパッケージ基板に既に搭載された形態のものを指している。
- [0004] 最近の高密度化実装の一形態にWL-CSP (ウェハーレベルチップサイズパッケージ) と呼ばれる技術がある。このWL-CSPは、1枚のウェハーにICチップの回路を複数形成し、ウェハーの状態で、一括して電極形成、パッケージング、さらにはバーンインテストまで実施した後に、ICチップをパッケージとして、切り分ける技術である。
- [0005] WL-CSPにおいて一括して電極形成を行う技術としては、電解メッキ法、金属ペーストを埋め込んだ後リフローする方法、金属ボールを載置した後リフローする方法が挙げられる。
- [0006] ICチップの高集積化に伴い、ICチップのバンプは、高密度化および小型化が進んでいる。上記WL-CSPによる実装技術において、接続の信頼性、加工コストダウンの両立が可能な半田バンプの検討／実用化がすすんできている。具体的には、ワニス状のポジ／ネガ型感光放射線性樹脂組成物あるいはドライフィルムを用いて膜厚50 μm 以上の塗膜を形成し、次いでパターンニングし、これをマスク材として、電解メッキする方法などである。
- [0007] 一方、多層プリント配線板側に、半田バンプを形成する場合、これら半田バンプを互いに融着させないため、配線板上に溶剤レジスト層を施す。この溶剤レジスト層には、電極パッドの対応位置に開口を設けてある。溶剤レジスト層に半田

バンプを形成する際には、半田ペーストのマスク印刷が行われる。マスク印刷に用いられるメタルマスクには、溶剤レジスト層開口部の対応位置にパターン（開口パターン）が配置されている。マスク印刷を行う際は、このメタルマスクを、マスクパターンと溶剤レジスト層開口部とを対応させて載置させる。そして、このメタルマスクを介して、半田ペーストを電極パッド上の溶剤レジスト層開口部に印刷する。その後、半田ペーストをリフローして、電極パッドに半田バンプを形成させる。

- [0008] 溶剤レジスト上にさらに剥離可能な溶剤ダムレジスト（特許文献1）、さらには前記溶剤レジスト上にさらにドライフィルムをラミネートし、電極パッドに開口部を設け、半田ペーストを供給し、リフロー後、ドライフィルムを剥離する方法（特許文献2）などにより、半田バンプの狭ピッチ化に対応する検討がなされている。
- [0009] 上述のバンプ形成プロセスにおいて、ポジ型レジストを使用した場合、一般に剥離は容易であるが、開口パターンの形状制御が困難であり、バンプサイズの均一性に問題が生じやすい。
- [0010] これに対してネガ型の場合、パターン形状の制御が比較的容易である。しかし、光架橋型であるため、剥離は一般に困難であり、特にペーストを埋め込んだ後にリフローすることによって半田バンプを形成する場合には、リフロー時の熱により、ネガ型感光放射線性樹脂組成物の架橋反応がさらに進行するため、基板からのレジストの剥離はさらに困難であった。
- [0011] 上記レジスト膜の剥離は、安価であるので、水酸化ナトリウムあるいは炭酸ナトリウム水溶液を用いたスプレー剥離が一般的である。しかし、上記スプレー剥離法では、バンプが密集した部分で剥離残りが生じやすく、バンプが劣化するなどという問題点があった。
- [0012] また、ドライフィルム状もしくはワニス状のネガ型感光放射線性樹脂組成物を使用する場合は、高極性溶剤に有機アルカリを添加した剥離液によるディップ剥離が用いられるようになってきている。しかし、ディップ剥離法では、剥離液自体が高価であること、一定剥離液量あたりの剥離処理枚数を上げるために有機アルカリ濃度を上げたり、剥離液の温度を上げたりすると、バンプの金属表面が劣化したり、下地の基板表面が腐食するなどの問題点があった。

特許文献1:特開平10-350230号公報

特許文献2:特開2000-208911号公報

発明の開示

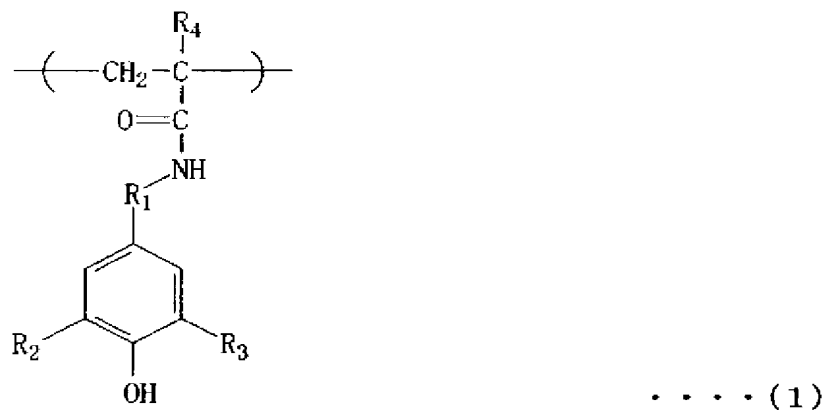
発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明は、半田ペーストの印刷性、およびパターン形状に優れ、基板からの剥離も容易であるバンプ形成用のネガ型感放射線性二層積層膜、およびこれを用いたバンプの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明に係る二層積層膜は、
 (I) 下記一般式(1)で表される構造単位を有する重合体(A)、および有機溶媒(B)を含有する組成物からなる下層、および
 (II) ネガ型感放射線性樹脂組成物からなる上層よりなることを特徴とする。

- [0015] [化1]



- [0016] (式(1)中、 R_1 は $-(\text{CH}_2)_n-$ であり、 n は0から3の整数である。 R_2 、 R_3 、および R_4 は、同一であっても異なってもよく、水素または炭素数1から4のアルキル基である。)
- [0017] 前記上層(II)を形成するネガ型感放射線性樹脂組成物は、カルボキシル基および／またはフェノール性水酸基を有する重合体(C)、架橋剤(D)、感放射線性ラジカル重合開始剤(E)、および有機溶媒(F)を含有する組成物であることが好ましい。ま

た、上記重合体(C)のガラス転移温度(T_g)は40℃以上であることが好ましい。

[0018] 本発明に係る転写フィルムは、上記二層積層膜を支持フィルム上に設けたことを特徴とする。

[0019] 本発明に係るバンプ形成方法は、少なくとも下記工程を行うことを特徴とする配線基板表面の電極パッド上へのバンプの形成方法である。

(a) 基板上に上記積層膜を形成した後、電極パッドの対応位置に開口パターンを形成する工程、

(b) 上記開口パターン内に低融点金属を導入する工程、

(c) 加熱処理することで前記低融点金属をリフローしてバンプを形成する工程、

(d) 上記二層積層膜を基板から剥離、除去する工程。

[0020] 上記バンプ形成方法の工程(b)に低融点金属を導入する方法としては、後述する低融点金属ペーストを埋め込む方法や、半田ボールを直接搭載する方法がある。

[0021] また、本発明に係る他のバンプ形成方法は、少なくとも下記工程を行うことを特徴とする配線基板表面の電極パッド上へのバンプの形成方法である。

(a) 基板上に上記二層積層膜を形成した後、電極パッドの対応位置に開口パターンを形成する工程、

(b') 上記開口パターン内に低融点金属を導入する工程、

(d') 上記二層積層膜を基板から剥離、除去する工程、

(c') 加熱処理することで前記低融点金属をリフローしてバンプを形成する工程。

[0022] 上記バンプ形成方法の工程(b')に低融点金属を導入する方法としては、後述する電解メッキ法がある。

発明の効果

[0023] 本発明に係るネガ型感光放射線性のバンプ形成用積層膜は、バンプ形成後に容易に剥離、除去することができる。また、本発明に係る上記二層積層膜は、パターン形状、および半田ペーストの印刷性に優れ、基板からの剥離も容易である。さらに本発明のバンプ形成方法によれば、効率よく形状特性の優れたバンプが得られる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。

[図2]図2は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。

[図3]図3は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。

[図4]図4は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。

[図5]図5は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。

[図6]図6は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。

符号の説明

- [0025] 101:電極パッド、102:パッシベーション膜、103:シリコン基板、
104:金属拡散防止膜、105:バリアメタル、106:下層材、107:上層材、
108:バンプ形成用開口部、109:スキージ、110:低融点金属ペースト、
111:リフロー後の低融点金属バンプ、
201:電極パッド、202:パッシベーション膜、203:シリコン基板、
204:金属拡散防止膜、205:バリアメタル、206:下層材、207:上層材、
208:バンプ形成用開口部、209:低融点金属ボール、
210:リフロー後の低融点金属バンプ、
301:電極パッド、302:パッシベーション膜、303:シリコン基板、
304:金属拡散防止膜、305:バリアメタル、306:上層材、307:下層材、
308:バンプ形成用開口部、309:電解メッキ後の低融点金属膜、
310:リフロー後の低融点金属バンプ、
401:電極パッド、402:層間樹脂絶縁層、403:導体回路、404:基材、
405:バイアホール、406:ソルダーレジスト、407:上層材、
408:半田バンプ形成用開口、409:低融点金属ペースト、410:スキージ、
411:リフロー後の低融点金属、412:下層材、
509:低融点金属ボール、
609:電解メッキ後の低融点金属膜。

発明を実施するための最良の形態

- [0026] 以下、本発明を具体的に説明する。

[0027] 下層材用組成物

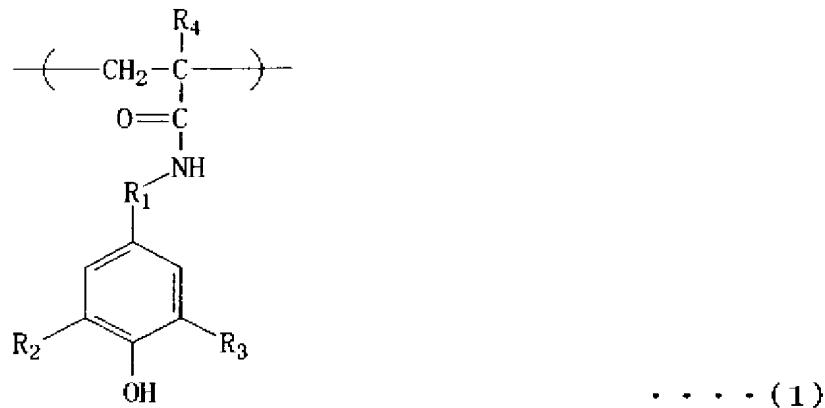
本発明に係るバンプ形成用積層膜の下層に用いる樹脂組成物は、特定の構造単

位を有する重合体(A)、および有機溶媒(B)を含有する非感放射線性樹脂組成物である。

[0028] [重合体(A)]

本発明に用いる上記非感放射線性樹脂組成物に含有される重合体(A)は、下記一般式(1)で表される構造単位を有することを特徴とする。

[0029] [化2]



[0030] 式(1)中、 R_1 は $\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---}$ であり、 n は0から3の整数である。 R_2 、 R_3 、および R_4 は各々水素または炭素数1から4のアルキル基である。

[0031] 上記(1)の構造単位が重合体(A)に含まれると、アルカリ性溶液に容易に溶解させることができる。そのため、重合体(A)が含まれる組成物を下層材としたバンプ形成用二層積層膜は、優れたアルカリ現像性を有し、パターニングを一度の露光／現像操作で行うことができる。

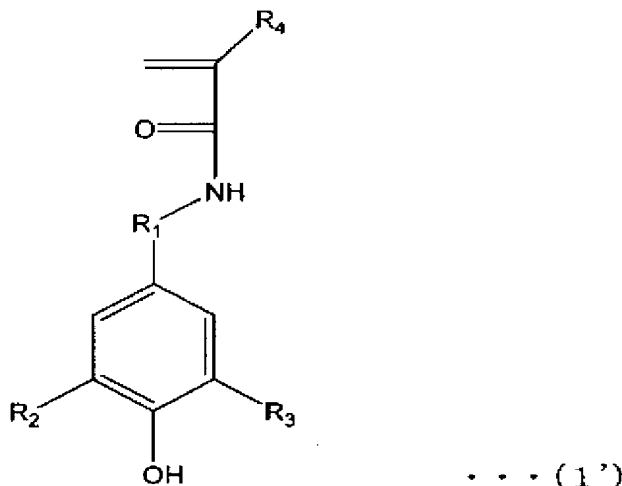
[0032] また、上記(1)の構造中にはフェノール性水酸基が含まれるため、光ラジカルを失活させることができる。そのため、重合体(A)が含まれる組成物を、バンプ形成用二層積層膜の下層材として用いると、露光操作を行っても下層の硬化が抑制されるので、該積層膜は容易に剥離される。

[0033] さらに、上記(1)の構造を有する重合体は、後述する上層材に用いられる重合体(C)との相溶性を乏しくすることができるので、上層と下層のインターミキシングを抑制でき、該積層膜は容易に剥離される。ここでインターミキシングとは、上層と下層を構

成するそれぞれの成分が、混じりあうことを意味する。

[0034] 上記(1)式で表される構造単位を有する重合体(A)は、例えば、下記一般式で表される単量体(以下「単量体(1')」という。)を(共)重合させることにより得ることができる。

[0035] [化3]



[0036] 式(1')中、 R_1 は $-(CH_2)_n-$ であり、 n は0から3の整数である。 R_2 、 R_3 、および R_4 は各々水素または炭素数1から4のアルキル基である。

[0037] 単量体(1')としては、N-(p-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(p-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(p-ヒドロキシベンジル)アクリルアミド、N-(p-ヒドロキシベンジル)メタクリルアミド、N-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)アクリルアミド、N-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)メタクリルアミド、N-(3, 5-tertブチル-4-ヒドロキシベンジル)アクリルアミド、N-(3, 5-tertブチル-4-ヒドロキシベンジル)メタクリルアミドなどが挙げられる。

[0038] これらの単量体(1')の中では、N-(p-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(p-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)アクリルアミド、N-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)メタクリルアミドが好ましい。

[0039] 単量体(1')は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0040] 重合体(A)は、さらに、単量体(1')以外の共重合可能な単量体(以下、「単量体(

2')」という。)を共重合させてもよい。

- [0041] 単量体(2')としては、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレンなどの芳香族ビニル化合物；
N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムなどのヘテロ原子含有脂環式ビニル化合物；
アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ基含有ビニル化合物；
1. 3-ブタジエン、イソプレンなどの共役ジオレフィン類；
アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド基含有ビニル化合物；
アクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基含有ビニル化合物；
メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル類などが挙げられる。
- [0042] 重合体(A)中にしめる、上記(1)式で示される構造単位の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されるものではないが、重合体中に通常5〜100重量%の量、好ましくは20〜100重量%の量、さらに好ましくは40〜100重量%の量である。
- [0043] (1)式で示される構造単位の含有量が上記範囲内にあると、重合体(A)は、アルカリ性溶液への溶解性、および光ラジカルを失活させる能力に優れるとともに、後述する重合体(C)との相溶性も乏しくすることができる。
- [0044] また、単量体(2')としては、下層の密着性向上、アルカリ溶解速度の制御、上層とのインターミキシングの制御を目的として単量体の種類と量を選択することもできる。
- [0045] 下層のアルカリ溶解速度が、上層と比較して速すぎると二層積層膜の開口部の形状がアンダーカット形状となるし、遅すぎると下層がスソを引いた形状になる。

- [0046] 重合体(A)の重合は、例えば、ラジカル重合によって行うことができる。重合方法としては、例えば、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合などが挙げられるが、溶液重合が好ましい。
- [0047] ラジカル重合に用いる重合開始剤としては、通常のラジカル重合開始剤を使用することができ、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物や、ベンゾイルペルオキシド、ラウリルペルオキシド、t-ブチルペルオキシドなどの有機過酸化物を使用することができる。
- [0048] また、上記溶液重合に用いられる溶媒は、使用される単量体成分と反応せず、生成する重合体を溶解するものであれば特に限定されない。このような溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-ヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。
- [0049] なお、重合体(A)が溶液重合により製造された場合、得られる重合体溶液をそのまま非感放射線性樹脂組成物の調製に供してもよく、あるいは重合体溶液から重合体(A)を分離して非感放射線性樹脂組成物の調製に供してもよい。
- [0050] また、重合に際しては、必要に応じて、例えばメルカプタン化合物、ハロゲン炭化水素などの分子量調節剤を使用することができる。
- [0051] 重合体(A)の分子量は、単量体組成、ラジカル重合開始剤、分子量調節剤、重合温度などの重合条件を適切に選択することにより調節することができる。重合体(A)の分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)で、通常、1,000〜100,000、好ましくは5,000〜30,000である。重合体(A)のMwが上記範囲にあることにより、重合体の露光後のアルカリ溶解性が優れ、上層の溶解性とのバランスもとやすい。

[0052] 本発明において、重合体(A)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0053] [有機溶媒(B)]

本発明に用いる非感放射線性樹脂組成物は、前述した重合体(A)、後述するフェノール水酸基含有化合物、アクリル樹脂、界面活性剤、その他の成分を均一に混合するため、あるいは良好な膜を形成するために、有機溶媒(B)を含有する。

[0054] 有機溶媒(B)としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、酢酸ブチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチルなどが挙げられる。

[0055] さらに、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテートなどの高沸点溶媒を添加することもできる。

[0056] これら有機溶媒(B)の中では、2-ヒドロキシプロピオン酸エチルやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノンが好ましい。これら溶媒(B)は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0057] 有機溶媒(B)の使用量は、上記組成物の塗布方法、組成物の用途などを考慮して

調整することができる。組成物を均一に混合させることができれば、組成物中の有機溶媒(B)の含有量は特に限定されないが、有機溶媒(B)の含有量は、重合体(A)と有機溶媒(B)との合計100重量部に対して、通常5〜50重量部であり、好ましくは10〜40重量部である。

[0058] [フェノール性水酸基含有化合物]

本発明に用いる非感放射線性樹脂組成物には、アルカリ溶解速度の調製したり、上層とのインターミキシングを制御するために、フェノール性水酸基含有化合物を添加することができる。

[0059] 上記フェノール性水酸基含有化合物は、フェノール骨格が10以下の低分子量の化合物と、ノボラック樹脂あるいはポリ(4-ヒドロキシスチレン)などの高分子量の重合体とに大別される。

[0060] 低分子量の化合物としては、4, 4'-[1-[4[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ジフェノール、2, 2-ビス(1, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチルエステル、4, 6-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]-1, 3-ベンゼンジオールなどが挙げられる。

[0061] またこれら以外にも、熱重合禁止剤として一般に用いられている化合物を、低分子化合物として使用することができる。例えば、ピロガロール、ベンゾキノン、ヒドロキノン、メチレンブルー、tert-ブチルカテコール、モノベンジルエーテル、メチルヒドロキノン、アミルキノン、アミロキシヒドロキノン、n-ブチルフェノール、フェノール、ヒドロキノンモノプロピルエーテル、4, 4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2-メチルフェノール)、4, 4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2, 6-ジメチルフェノール)、4, 4', 4''-エチリデントリス(2-メチルフェノール)、4, 4', 4''-エチリデントリスフェノール、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパンなどが挙げられる。

[0062] 高分子量の重合体としては、以下に示すノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレンおよびその誘導体が挙げられる。これらは単独で使用することもできるが、混合して使用してもよい。

[0063] (ノボラック樹脂)

本発明において用いられるアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、m-クレゾールと、他

の1種以上のフェノール類と、アルデヒド化合物とを縮合して得られる樹脂であって、*m*-クレゾールの含有量が全フェノール類中の50〜90モル%であるアルカリ可溶性ノボラック樹脂であれば特に制限されない。

- [0064] ノボラック樹脂の原料に用いられる上記他のフェノール類としては、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノールおよび2, 3, 5-トリメチルフェノールなどが挙げられる。これらの中では、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、3, 4-キシレノールおよび2, 3, 5-トリメチルフェノールが好ましい。上記フェノール類は、単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。
- [0065] また、*m*-クレゾールと他の1種以上のフェノール類との好ましい組み合わせとしては、*m*-クレゾール/2, 3-キシレノール、*m*-クレゾール/2, 4-キシレノール、*m*-クレゾール/2, 3-キシレノール/3, 4-キシレノール、*m*-クレゾール/2, 3, 5-トリメチルフェノールおよび*m*-クレゾール/2, 3-キシレノール/2, 3, 5-トリメチルフェノールなどが挙げられる。
- [0066] また、縮合させるアルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒドなどが挙げられる。これらの中では、特に、ホルムアルデヒド、および*o*-ヒドロキシベンズアルデヒドを好適に使用することができる。上記アルデヒド類は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。このようなアルデヒド化合物の使用量は、全フェノール類1モルに対し、0.4〜2モルの範囲であることが好ましく、0.6〜1.5モルの範囲であることがより好ましい。
- [0067] フェノール類とアルデヒド化合物との縮合反応には、通常、酸性触媒が使用される。この酸性触媒としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸、メタンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸などを挙げることができる。このような酸性触媒は、通常、フェノール類1モルに対し、 1×10^{-5} 〜 5×10^{-1} モルの量で使用する事ができる。
- [0068] 縮合反応においては、通常、反応媒質として水が使用されるが、反応初期から不均

一系になる場合は、反応媒質として例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類を使用することができる。これらの反応媒質は、通常、反応原料100重量部当たり、20-1,000重量部の量で使用される。

[0069] 縮合反応の温度は、原料の反応性に応じて、適宜調整することができるが、通常10-200℃である。

[0070] 縮合反応は、フェノール類、アルデヒド化合物、酸性触媒などを一括して仕込む方法、および酸性触媒の存在下にフェノール類、アルデヒド化合物などを反応の進行とともに加えていく方法などによって行うことができる。

[0071] 縮合反応終了後、系内に存在する未反応原料、酸性触媒、反応媒質などを除去してノボラック樹脂を回収する。このようなノボラック樹脂を回収する方法としては、(1) 反応温度を130-230℃に上昇させ、減圧下で揮発分を除去する方法や、(2) 得られたノボラック樹脂をエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、乳酸エチル、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、ジオキサン、メタノール、酢酸エチルなどの良溶媒に溶解したのち、水、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの貧溶媒を混合し、次いで、析出する樹脂溶液層を分離する方法が挙げられる。

[0072] また、前記ノボラック樹脂のMwは、組成物を製膜する際の作業性、ならびにレジストとして使用する際の現像性、感度および耐熱性の点から、2,000-20,000であることが好ましく、3,000-15,000であることが特に好ましい。

[0073] (ポリヒドロキシスチレン)

本発明に用いることができるポリヒドロキシスチレン類としては、マルカリンカーM、マルカリンカーCMM、マルカリンカーCHM、マルカリンカーMB、マルカリンカーPHM-C、マルカリンカーCST、マルカリンカーCBA(丸善石油化学(株)製)などの名称で市販されている樹脂が挙げられる。

[0074] [アクリル樹脂]

本発明に用いる非感放射線性樹脂組成物には、塗布性の向上、および塗膜の性

状安定化のために、アルカリ可溶性アクリル樹脂を添加してもよい。

[0075] 上記アクリル樹脂の組成は、アルカリ可溶性である限り特に制限されない。例えば、(メタ)アクリル酸エステルから導かれる単位に加えて、カルボキシル基を有する単量体および／またはフェノール性水酸基を有する単量体から導かれる単位を含有することにより、アルカリ可溶性を付与することができる。

[0076] 上記カルボキシル基を有する単量体としては、アクリル酸、メタアクリル酸などを使用できる。

[0077] 上記フェノール性水酸基を有する単量体としては、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-m-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-o-ヒドロキシスチレン、4-イソプロペニルフェノール、2-アリルフェノール、4-アリルフェノール、2-アリル-6-メチルフェノール、2-アリル-6-メトキシフェノール、4-アリル-2-メトキシフェノール、4-アリル-2, 6-ジメトキシフェノール、4-アリルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノンなどのフェノール性水酸基を有するビニル系モノマーなどが使用できる。これらフェノール性水酸基を有する単量体の中では、p-ヒドロキシスチレン、4-イソプロペニルフェノールが好ましい。

[0078] これらの単量体は単独でもしくは2種以上組み合わせて使用できる。このようなアクリル樹脂中にしめるカルボキシル基を有する単量体および／またはフェノール性水酸基を有する単量体から導かれる単位の含有量は、通常、1〜60重量%の量であり、好ましくは5〜50重量%の量である。含有量が上記範囲内にあれば、現像後に得られる樹脂膜のパターン形状に優れ、バンプ形成後の樹脂膜の剥離も容易である。

[0079] 〔界面活性剤〕

本発明に用いる非感放射線性樹脂組成物には、塗布性、消泡性、レベリング性などを向上させるために、界面活性剤を配合することができる。

[0080] 界面活性剤としては、NBX-15(ネオス社製)、BM-1000、BM-1100(BMケミー社製)、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431(住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145(旭硝子(株)製)、SH-28PA、同-190、同-193、SZ-6032、SF-8428(東レシリコ

ーン(株)製)などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を使用することができる。これら界面活性剤の使用量は、共重合体(A)100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

[0081] 〔その他の成分〕

本発明に用いる非感放射線性樹脂組成物は、その他の成分として以下の樹脂や添加剤などを含有してもよい。

[0082] このような樹脂としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、テトラフェノール型エポキシ樹脂、フェノールーキシリレン型エポキシ樹脂、ナフトールーキシリレン型エポキシ樹脂、フェノールーナフトール型エポキシ樹脂、フェノールージシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0083] また、添加剤としては、例えば、シリカ、水酸化アルミニウム、硫酸バリウムなどの無機充填剤や、高分子添加剤、反応性希釈剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、可塑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、防カビ剤、調湿剤、難燃剤などが挙げられる。

[0084] 上層材用組成物

本発明に係るバンプ形成用二層積層膜に用いられる上層材用の組成物は、ネガ型感放射線性樹脂組成物である。このようなネガ型感放射線性樹脂組成物としては、例えば、特開平8-301911号公報に記載されているような感放射線性樹脂組成物を用いることができる。

[0085] このネガ型感放射線性樹脂組成物の中でも、(C)カルボキシル基および／またはフェノール性水酸基を有する重合体、(D)架橋剤、(E)放射線ラジカル重合開始剤および(F)溶媒を含有する組成物であることが好ましい。上記組成物をバンプ形成用の上層として用いると、アルカリ可溶性が付与されているので、一度の露光／現像操作により効率よく優れたパターン形状を得ることができる。

[0086] 〔カルボキシル基および／またはフェノール性水酸基を有する重合体(C)〕

本発明に用いられるネガ型感放射線性樹脂組成物はカルボキシル基および／またはフェノール性水酸基を有する重合体(C)を含有する。上記樹脂組成物は、重合体(C)が含まれることにより、アルカリ可溶性が付与される。上記重合体は、カルボキ

シル基を有する単量体および／またはフェノール性水酸基を有する単量体を(共)重合することにより得ることができる。

[0087] フェノール性水酸基を有する単量体としては、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-m-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-o-ヒドロキシスチレン、4-イソプロペニルフェノール、2-アリルフェノール、4-アリルフェノール、2-アリル-6-メチルフェノール、2-アリル-6-メトキシフェノール、4-アリル-2-メトキシフェノール、4-アリル-2, 6-ジメトキシフェノール、4-アリルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノンなどのフェノール性水酸基を有するビニル化合物などが使用できる。

[0088] カルボキシル基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基含有ビニル化合物などが使用できる。

[0089] これらの化合物は単独でもしくは2種以上組み合わせて使用できる。上記単量体の中では、p-ヒドロキシスチレン、4-イソプロペニルフェノールが好ましい。

[0090] 重合体(C)は、さらに、上記のフェノール性水酸基を有する単量体以外の共重合可能な単量体(以下、「単量体(3')」という。)を共重合させてもよい。

[0091] 単量体(3')としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-(p-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(p-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(p-ヒドロキシベンジル)アクリルアミド、N-(p-ヒドロキシベンジル)メタクリルアミドなどのアミド基含有ビニル化合物；

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、8-トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカニル-メタクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル類などが挙げられる。

[0092] また、重合体(C)中にしめるカルボキシル基を有する単量体から導かれる単位およびフェノール性水酸基を有する単量体から導かれる単位の含有量は、通常、1-60

重量%の量であり、好ましくは5〜50重量%の量である。含有量が上記範囲内にあれば、現像後に得られる樹脂膜のパターン形状に優れ、バンプ形成後の樹脂膜の剥離も容易である。重合体(C)は、例えば、ラジカル重合によって製造することができる。重合方法としては、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法などが挙げられるが、溶液重合法が好ましい。ラジカル重合に用いる重合開始剤としては、通常のラジカル重合開始剤を用いることができる。

[0093] 重合体(C)の重合に用いるラジカル重合開始剤、溶媒、分子量調節剤は重合体(A)と同様のものを使用することができる。

[0094] 重合体(C)の分子量は、単量体組成、ラジカル重合開始剤、分子量調節剤、重合温度などの重合条件を適切に選択することにより調節することができる。重合体(C)の分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)で、通常、2,000〜30,000、好ましくは4,000〜10,000である。

[0095] また、重合体(C)のガラス転移温度(Tg)は、40℃以上であることが好ましい。重合体のTgが40℃以下だと上層の粘着性が著しくなり、ハンドリングが困難になる。具体的には、半田ペーストを埋め込む際にペーストの印刷性が著しく損なわれる。重合体(C)のTgは、単量体組成、ラジカル重合開始剤、分子量調節剤、重合温度などの重合条件を適切に選択することにより調節することができる。重合体(C)のガラス転移点はDSC(示差走査熱量計)により測定することができる。

[0096] [架橋剤(D)]

本発明に用いられるネガ型感放射線性樹脂組成物は架橋剤(D)を含有する。

[0097] 架橋剤(D)としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリ

シクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに(メタ)アクリル酸を付加させたエポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリロイルオキシエチルエーテル、ビスフェノールAジ(メタ)アクリロイルオキシエチルオキシエチルエーテル、ビスフェノールAジ(メタ)アクリロイルオキシロキシメチルエチルエーテル、テトラメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0098] これら架橋剤(D)は、市販されている化合物をそのまま用いることもできる。市販されている化合物の具体例としては、アロニックスM-210、同M-309、同M-310、同M-400、同M-7100、同M-8030、同M-8060、同M-8100、同M-9050、同M-240、同M-245、同M-6100、同M-6200、同M-6250、同M-6300、同M-6400、同M-6500(以上、東亜合成(株)製)、KAYARAD R-551、同R-712、同TMPTA、同HDDA、同TPGDA、同PEG400DA、同MANDA、同HX-220、同HX-620、同R-604、同DPCA-20、DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-120(以上、日本化薬(株)製)、ビスコート#295、同300、同260、同312、同335HP、同360、同GPT、同3PA、同400(以上、大阪有機化学工業(株)製)などが挙げられる。

[0099] 架橋剤(D)は単独でまたは2種以上を併用してもよい。架橋剤(D)の添加量は、重合体(C)100重量部に対して好ましくは10〜250重量部、より好ましくは20〜200重量部、特に好ましくは25〜150重量部である。架橋剤(D)の添加量が上記範囲内にあれば、露光時の感度およびコントラスト、重合体(C)との相溶性、保存安定性、剥離性に優れた樹脂組成物が得られる。

[0100] [放射線ラジカル重合開始剤(E)]

本発明に用いられるネガ型感放射線性樹脂組成物は放射線ラジカル重合開始剤(E)を含有する。

[0101] 放射線ラジカル重合開始剤(E)としては、ベンジル、ジアセチルなどの α -ジケトン類;

ベンゾインなどのアシロイン類；

ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのアシロインエーテル類；

チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；

アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 α , α -ジメトキシ- α -アセトキシベンゾフェノン、 α , α -ジメトキシ- α -フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、1-[2-メチル-4-メチルチオフエニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、 α , α -ジメトキシ- α -モルホリノ-メチルチオフエニルアセトフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンなどのアセトフェノン類；

アントラキノン、1, 4-ナフトキノンなどのキノン類；

フェナシルクロライド、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどのハロゲン化合物；

[1,2'-ビスイミダゾール]-3,3',4,4'-テトラフェニル、[1,2'-ビスイミダゾール]-1,2'-ジクロロフェニル-3,3',4,4'-テトラフェニルなどのビスイミダゾール類；

ジ-tert-ブチルパーオキサイドなどの過酸化物；

2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドなどのアシルフォスフィンオキサイド類などが挙げられる。

[0102] また、市販品としては、イルガキュア184、651、500、907、CGI369、CG24-61(以上、チバススペシャルティケミカルズ(株)製)、ルシリンLR8728、ルシリンTPO(以上、BASF(株)製)、ダロキュア1116、1173(以上、チバススペシャルティケミカルズ(株)製)、ユベクリルP36(UCB(株)製)などが挙げられる。

[0103] また、必要に応じてメルカプトベンゾチアゾール、メルカプトベンゾオキサゾールのような水素供与性を有する化合物を、上記光ラジカル重合開始剤と併用することもできる。

[0104] 上述した種々の放射線ラジカル重合開始剤の中で好ましい化合物としては、1-[2-メチル-4-メチルチオフエニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-

ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、 α 、 α -ジメトキシ- α -フェニルアセトフェノンなどのアセトフェノン類；

フェナシルクロライド、トリブロモメチルフェニルスルホン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、

1,2'-ビスイミダゾール類と4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノンとメルカプトベンゾチアゾールとの併用、

ルシリンTPO、イルガキュア651などが挙げられる。

- [0105] これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。その使用量は、重合体(A)100重量部に対して、通常は0.1〜60重量部、好ましくは5〜50重量部、より好ましくは10〜40重量部である。使用量が上記範囲にあれば、酸素によるラジカルの失活の影響(感度の低下)を受けにくく、また、相溶性、保存安定性にも優れる。また、これら放射線ラジカル重合開始剤と放射線増感剤とを併用することも可能である。

- [0106] [有機溶媒(F)]

本発明に用いられるネガ型感放射線性樹脂組成物は、前述した重合体(C)、架橋剤(D)、感放射線性ラジカル重合開始剤(E)を均一に混合するために、あるいは良好な膜を形成するために、有機溶媒(F)を含有する。有機溶媒(F)としては、上述した有機溶媒(B)と同様のものを用いることができる。これらの有機溶媒(F)は、単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

- [0107] 有機溶媒(F)の使用量は、上記組成物の塗布方法、組成物の用途などを考慮して調整することができる。組成物を均一に混合させることができれば、組成物中の有機溶媒(F)の含有量は特に限定されないが、有機溶媒(F)の含有量は、上層用組成物100重量部に対して、通常20〜60重量部であり、好ましくは30〜50重量部である。

- [0108] バンプ形成用二層積層膜

本発明に係るバンプ形成用二層積層膜は、特性の異なる二層を上層および下層に用いることで、高解像性と易剥離性との両立が可能となる。すなわち下記のような効果が達成される。

(1) 下層に適当なアルカリ現像性を付与し、一回の露光／現像操作で一度にパターンニングが可能となる。

(2) 下層の樹脂組成物が有するフェノール性水酸基が光ラジカルを失活させる効果により、下層と基板の界面での硬化反応を抑制することで二層積層膜の良好な剥離性を保持することが可能となる。

(3) 下層の樹脂組成物と上層に用いた樹脂溶液とは、相溶性が低いので、インターミキシングを抑えることで、二層積層膜の良好な剥離性を保持することが可能となる。

(4) 上層の樹脂組成物はアルカリ可溶性樹脂成分を含むネガ型感放射線性樹脂組成物であるので、一度の露光／現像操作により効率よく優れたパターン形状を得ることができる。

[0109] これにより、これまで剥離性が低くて適用が困難であったネガ型感放射線性樹脂組成物をバンプ形成用積層材として使用することが可能となる。また上層材としてネガ型感放射線性樹脂組成物を用い、ポスト露光、ポストバークなどのプロセスを追加することで、例えば図1(e)に示すようなバンプ形成用開口パターン108内に低融点金属ペースト110を導入する工程に必要なレジストパターンの機械的強度を確保することが可能となる。

[0110] また下層材106は剥離性に優れているため、ジメチルスルホキシドあるいはN-メチルピロリドンなどの高極性有機溶剤単独でも剥離が可能となり、しかも架橋反応の進んだ上層部分の剥離片は、これらの高極性有機溶剤に難溶であるため、剥離片を沈降分離あるいは循環濾過により除去しやすいというメリットが生じる。

[0111] また多段の浸漬槽を有する剥離設備を用いる場合には、1槽目で有機溶剤により大部分のネガ型感放射線性樹脂組成物膜の剥離を完了し、2槽目以降でアルカリ成分を含有する剥離液により、下層の剥離残りを取る工程を選択することで、剥離液のアルカリ濃度を上げることなく、剥離処理能力をあげることができ、半田バンプおよび下地基板へのダメージを最小限に抑えることが可能となる。

[0112] 〔下層膜および上層膜の形成方法〕

本発明に係るバンプ形成用二層積層膜は、所定の配線パターンを有する基板上などに、まず下層材用組成物を塗布および乾燥、またはラミネートし、次いで上層材用

組成物を塗布および乾燥、またはラミネートすることにより形成することができる。基板上への形成方法としては、材料が液状の場合、ディッピング法、スピコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アプリケーター法、カーテンコーター法などの方法を採用することができる。また材料がフィルム状の場合、ラミネート法、真空ラミネート法などの方法を採用することができる。なお、下層および上層の乾燥条件は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗布膜厚などによって異なるが、通常は70〜140℃で5〜20分間程度であり、好ましくは80〜130℃で2〜10分間程度である。乾燥時間および温度が上記範囲内にあることにより、現像時の密着状態および解像度に優れる。

[0113] また下層材と上層材をあらかじめ二層構造のドライフィルムとし、一度のラミネートにより、基板上に二層を形成することができる。このような二層構造のドライフィルムは、後述する転写フィルムから基板上に転写することによっても得ることができる。

[0114] 転写フィルム

本発明に係る転写フィルムは、支持フィルム上に上記バンプ形成用二層積層膜を有する。このような転写フィルムは、支持フィルム上に上記の上層材用組成物を塗布して乾燥した後、下層材用組成物を塗布して乾燥することにより作製することができる。上記組成物を塗布する方法としては、例えば、スピコート法、ロールコート法、スクリーン印刷、アプリケーター法などが挙げられる。また、支持フィルムの材料は、転写フィルムの作製および使用に耐えうる強度を有する限り、特に限定されるものではない。

[0115] バンプ形成方法

本発明に係るバンプ形成方法は、少なくとも下記工程を行うことを特徴とする配線基板表面の電極パッド上へのバンプの形成方法である。

- (a) 基板上に上記二層積層膜を形成した後、電極パッドの対応位置に開口パターンを形成する工程、
- (b) 上記開口パターン内に低融点金属を導入する工程、
- (c) 加熱処理することで前記低融点金属をリフローしてバンプを形成する工程、
- (d) 上記二層積層膜を基板から剥離、除去する工程。

[0116] [(a) 工程]

本発明に係るバンプ形成方法は、パターンを形成する工程を有する。パターンを形成する工程は(i)下層および上層の形成、(ii)放射線照射、および(iii)現像処理工程からなる。

[0117] (i) 下層および上層の形成

下層および上層の形成は、上記下層膜および上層膜の形成方法により行うことができる。その際、上記の転写フィルムを用いて、基板上に下層および上層を形成することもできる。

[0118] (ii) 放射線照射

(i) 工程を行った後に、放射線を二層積層膜に照射する。これにより、パターンの潜像を形成する。照射方法は以下の通りである。

[0119] 上記の二層積層膜に所定のパターンのマスクを介して、波長が300〜500nmの紫外線または可視光線を照射する。これら放射線の線源として、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザーなどを用いることができる。ここで放射線とは、紫外線、可視光線、遠紫外線、X線、電子線などを意味する。放射線照射量は、組成物中の各成分の種類、配合量、塗膜の膜厚などによって異なるが、例えば超高圧水銀灯使用の場合、通常100〜2000mJ/cm²である。

[0120] (iii) 現像処理

(ii) 工程を行った後に、パターンを現像する。これにより、パターンを形成する。現像方法は以下の通りである。

[0121] アルカリ性水溶液を現像液として用いて、不要な部分を溶解、除去し、放射線照射部分のみ残存させる。現像液としては、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノナン、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水などのアルカリ類の水溶液を使用することができる。また上記アルカリ類の水溶液にメタ

ノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒や界面活性剤を適当量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

[0122] 現像時間は、組成物各成分の種類、配合割合、組成物の乾燥膜厚によって異なるが、通常30〜360秒間であり、また現像の方法は液盛り法、ディッピング法、パドル法、スプレー現像法などのいずれでもよい。現像後は、流水洗浄を30〜90秒間行い、その後エアガンなどを用いて風乾させたり、オーブン中で乾燥させたり、あるいはスピナーを用いてスピンドライする。

[0123] 上記のような現像液を用いて現像すると、上層では放射線照射部分のみが残存し、また下層では、上層のうち除去された部分(放射線非照射部)に対応する部分が溶解除去される。この後、残存した積層膜を後露光や加熱をすることによって、さらにレジスト膜を硬化させてもよい。

[0124] [(b) 工程]

本発明に係るバンプ形成方法は、低融点金属を導入する工程を有する。低融点金属を導入する方法としては、例えば半田ペーストなどの低融点金属ペーストをスキージを用いて開口部に埋め込む方法、半田ボールを直接搭載する方法、また電解メッキ法などがある。

[0125] [(c) 工程]

本発明に係るバンプ形成方法は、上記の開口部に導入した低融点金属を加熱リフローしてバンプを形成する工程を有する。

[0126] [(d) 工程]

本発明に係るバンプ形成方法は、前記二層積層膜を基板から剥離、除去する工程を有する。剥離、除去は以下の方法によって行うことができる。

[0127] バンプを形成した後に、基板上に残存する硬化物を剥離する方法としては、50〜80℃下、攪拌中の剥離液に該基板を5〜30分間浸漬することによって、硬化膜(レジスト膜)を剥離することができる。この際使用する剥離液としては、ジメチルスルホキシド単独あるいは第4級アンモニウム塩とジメチルスルホキシドと水の混合溶液を使用することが好ましい。また、上記剥離液に少量のアルコールを添加しても良い。

[0128] より具体的には、多段の浸漬槽を有する剥離設備を用意し、二層積層膜を一槽目

で適当な有機溶剤を用いて剥離するとともに剥離片を循環濾過した後、二槽目以降で該積層膜を、有機アルカリ成分を含有する剥離液により剥離する方法が挙げられる。この方法の中でも、一槽目でジメチルスルホキシドまたはN-メチルピロリドンを使用し、二槽目以降で有機アルカリ成分とジメチルスルホキシドを含有する剥離液を使用する方法が好ましい。

[0129] また、本発明に係る他のバンプ形成方法は、少なくとも下記工程を行うことを特徴とする配線基板表面の電極パッド上へのバンプの形成方法である。

(a) 基板上に上記二層積層膜を形成した後、電極パッドの対応位置に開口パターンを形成する工程、

(b) 前記開口パターン内に低融点金属を導入する工程、

(d') 前記二層積層膜を基板から剥離、除去する工程。

(c') 加熱処理することで前記低融点金属をリフローしてバンプを形成する工程。

[0130] 上記(a)、(b)、(d')、および(c')の各工程は、上記バンプ形成方法の各工程と同様に行うことができる。

[0131] [バンプ形成方法の実施形態]

以下、本発明に係るバンプ形成方法の実施形態について図面を参照して説明する。

[0132] 本発明の第一の実施形態による電極パッド上へのバンプ形成方法について、図1を用いてより詳細に説明する。電極パッド101が半導体全面にエリア状に配置された半導体チップウェハの断面構造を図1(a)に示す。シリコン基板103の表面上に電極パッド101が形成され、電極パッド101の表面が露出した状態で表面は、例えば1 μ mのパッシベーション膜102が覆っている。

[0133] 図1(b)に示されるように、電極金属の金属拡散防止膜104とバリアメタル層105をスパッタ法、蒸着法などで形成する。金属拡散防止膜104はNi, Cr, TiN, TaN, Ta, Nb, WNのいずれかを用いて、例えば1 μ mの膜厚で形成する。この金属拡散防止膜104は単層膜であっても積層膜であってもよい。バリアメタル層105はTi, Ni, Pdなどの金属を数千オングストローム積層する。

[0134] 図1(c)に示されるように、パッシベーション膜102およびバリアメタル層105の全面

に、下層106としてアルカリ可溶性でかつ非感放射線性樹脂組成物からなり、上層107としてネガ型感放射線性樹脂組成物からなる二層積層膜を形成する。

[0135] 例えば液状下層材を2〜3 μ mの膜厚で塗布して下層106を形成する。さらに下層106上に液状のネガ型感放射線性樹脂組成物、ドライフィルムレジストのいずれかを50 μ m以上の膜厚で形成し、上層107を形成する。下層106と上層107とからなる積層膜に対し、マスクを介して放射線を照射した後現像して、電極パッド101上のバンプ形成用個所に対応する位置にバンプ形成用開口部108を形成する。バンプ形成用開口部を形成した後、いわゆるポスト露光、ポストバークすることで上層の架橋反応を進め、機械的強度、耐溶剤性の向上させることができる。

[0136] 上述の方法を含めて二層積層膜の形成方法としては、

- (1) 下層が液状、上層が液状レジスト
- (2) 下層が液状、上層がドライフィルムレジスト
- (3) 下層がドライフィルム、上層が液状レジスト
- (4) 下層がドライフィルム、上層がドライフィルムレジスト
- (5) 下層／上層の二層構造を有するドライフィルム

などの組み合わせが可能である。

[0137] 図1(d)に示されるように、上記バンプ形成用開口部にスキージ109などを使用して、例えば半田ペーストのような低融点金属ペースト110を埋めこむ。

[0138] 図1(e)および(f)に示されるように、金属ペーストを埋め込んだ半導体ウェハを窒素雰囲気中で加熱し、金属ペーストをリフローしてバンプ111を形成する。

[0139] 図1(g)に示されるように、積層膜を剥離する。このあと、電気的なテストを行い、ダイシングを行ってチップに分割し、フリップチップ実装を行う。

[0140] 本実施の形態では、低融点金属ペーストとして半田ペーストを例示したが、Sn, Pb, Ag, Bi, Zn, In, Sb, Cu, Bi, Geなどの金属が混合された混合金属を用いても良好な信頼性が得られる。なお、半田バンプを形成する際に、スキージを用いてバンプ形成用開口部108に埋め込む方法以外にも、低融点金属ボール209を搭載する第二の実施形態(図2)や、半田を電解メッキにより低融点金属膜309を形成する第三の実施形態(図3)を用いて形成してもよい。なお電解メッキにて低融点金属膜を形成する

場合(図3)、金属拡散防止膜および／またはバリアメタルは給電層としても用いられるため、一般に基板全面に形成され、リフロー後にウェットエッチングなどの手段でバンプ下部を除く部分が除去されるのが一般的である。また金属ペーストをリフローした後、フラックス洗浄を行なってもよい。

[0141] 図4(a)～(f)は、いわゆる多層プリント配線板に本発明によってバンプを形成する場合の説明図である。

[0142] この図4の層間樹脂絶縁層の下方は、導体回路と層間樹脂絶縁層がそれぞれ一層ずつ形成されているが、交互に複数層形成されているのが通常の形態である。

[0143] 本発明の第四の実施形態による電極パッド上へのバンプ形成方法について、図4を用いて説明する。本実施形態においては、複数の電極パッド401およびその側面にソルダーレジスト406を表面に有する配線基板が、ガラスエポキシ樹脂またはBT(ビスマレイミドートリアジン)樹脂からなる基材404上に層間樹脂絶縁層402を介して設けられており、かつバンプ形成用開口408内に低融点金属を導入する工程として半田ペーストに代表される低融点金属ペースト409をスキージ410により充填する方法が用いられている。

[0144] 電極パッド401が半導体全面に対応するエリア全面に配置された配線基板の断面構造を図4(a)に示す。層間樹脂絶縁層402と導体回路403とをガラスエポキシ樹脂またはBT(ビスマレイミドートリアジン)樹脂からなる基材404上に有する多層積層板である配線基板の一部にメッキにより形成されたバイアホール405により、上下の導通が確保されている。層間樹脂絶縁層402の上にソルダーレジスト406を塗布し、底部に電極となる開口部を形成する。この開口部の底部には導体回路の一部が露出しており、この上に無電界メッキなどにより電極パッド401を形成する。この上に下層412と上層407とからなる二層積層膜を形成する。

[0145] 例えば液状下層材を2～5 μ mの膜厚で塗布して下層412を形成する。さらにその上に液状のネガ型感光放射線性樹脂組成物、ドライフィルムレジストのいずれかを40 μ m以上の膜厚で形成し、上層407を形成する。ついでこの積層膜をパターン露光した後、現像することにより半田バンプ形成用開口408を形成する。

[0146] 上述の方法を含めて二層積層膜の形成方法としては、シリコンウェハを基材とし

た場合と同様に、

- (1) 下層が液状、上層が液状レジスト
- (2) 下層が液状、上層がドライフィルムレジスト
- (3) 下層がドライフィルム、上層が液状レジスト
- (4) 下層がドライフィルム、上層がドライフィルムレジスト
- (5) 下層／上層の二層構造を有するドライフィルム

などの組み合わせが可能である。

[0147] 図4(c)、(d)に示されるように、このバンプ形成用開口部にスキージ410などを使用して、例えばハンダペーストのような低融点金属ペースト409を埋め込む。

[0148] 次いで図4(e)に示されるように、金属ペーストを埋め込んだ半導体ウェハを窒素雰囲気中で加熱し、金属ペーストをリフローしてバンプを形成する。

[0149] その後図4(f)に示されるように、積層膜を剥離する。

[0150] 上記実施例では、低融点金属ペーストとして半田ペーストを例示したが、Sn, Pb, Ag, Bi, Zn, In, Sb, Cu, Bi, Geなどの金属が混合された混合金属を用いても良好な信頼性が得られる。なお、低融点金属バンプ好ましくは半田バンプを形成する際に、スキージを用いて開口部に埋め込む方法以外にも、低融点金属ボール(半田ボール)509を搭載する第五の実施形態(図5)や、半田などの低融点金属を電解メッキにより低融点金属膜609を形成する第六の実施形態(図6)を用いて形成してもよい。なお電解メッキの場合は、図6に示すように低融点金属膜を形成した後に2層積層膜を剥離し、リフローすることができる。また低融点金属をリフローした後、フラックス洗浄を行なってもよい。

[0151] [実施例]

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0152] 下層用組成物に用いる各成分について説明する。

[0153] <重合体(A)の合成>

[合成例1]

重合体A-1の合成

ドライアイス／メタノール環流器と温度計の付いたフラスコを窒素置換した後、N-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)アクリルアミド100g、メタノール300gを仕込み攪拌した。引き続いて、AIBN4gを添加し、メタノール還流下(64. 5℃)、攪拌を行いながら8時間重合した。重合終了後、室温まで冷却し、重合溶液を大量の水中に投入し、生成した重合体を凝固させた。次いで、重合体をテトラヒドロフランに再溶解した後、再度多量のヘキサンで凝固させる操作を3回繰り返した。この操作で得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、重合体A-1を得た。

[0154] 〔合成例2〕

重合体A-2の合成

N-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)アクリルアミド100gを、N-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)アクリルアミド90gとスチレン10gとに変更した以外はA-1と同様の手順により重合体A-2を得た。

[0155] 〔合成例3〕

重合体A-3の合成

N-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)アクリルアミド100gを、N-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)アクリルアミド65g、スチレン15g、および2-ヒドロキシルエチルアクリレート20gに変更した以外はA-1と同様の手順により重合体A-3を得た。

[0156] <有機溶媒(B)>

有機溶媒(B)として以下の化合物を用いた。

B-1: 2-ヒドロキシプロピオン酸エチル

B-2: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

B-3: 2-ヘプタノン

<添加樹脂>

添加樹脂として以下の樹脂を用いた。

添加樹脂1: ポリヒドロキシルスチレン (Mw3, 000)

添加樹脂2: ヒドロキシルスチレン-スチレン共重合体 (仕込み重量比80/20、Mw1200)

添加樹脂3:m-クレゾール、p-クレゾールのホルマリン縮合物(仕込み重量比60/40、Mw1200)

添加樹脂4:4, 4'-[1-[4[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ジフェノール

上層用組成物に用いる各成分について説明する。

[0157] <フェノール性水酸基を有する重合体(C)の合成>

[合成例4]

重合体C-1の合成

フラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチルエステル10. 0g、溶媒として2-ヒドロキシプロピオン酸エチルを150g仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続いて、p-イソプロペニルフェノール5. 0g、N-(p-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド14g、メタクリル酸12. 0g、8-トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカニル-メタクリレート32g、n-ブチルメタクリレート37. 0gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度で3時間重合した後、2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチルエステル1. 0gを追添し、さらに80℃で3時間重合し、次いで、110℃に昇温してこの温度で1時間重合を行なった。その後、室温まで放冷し、フラスコ内を空気で置換した。反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、重合体C-1を得た。重合体C-1のTgを測定したところ、98℃であった。

Tg測定装置:(ティー・エイ・インスツルメント社製 示差走査熱量計)

Tg測定条件:(測定範囲-80℃から500℃、昇温速度5℃/min.. 窒素フロー60ml/min.)

[合成例5]

重合体C-2の合成

フラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)4. 0g、溶媒として2-ヒドロキシプロピオン酸エチルを150g仕込み、重合開始剤が溶

解するまで攪拌した。引き続いて、メタクリル酸10.0g、p-イソプロペニルフェノール15.0g、8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル-メタクリレート25g、イソボルニルアクリレート20g、n-ブチルアクリレート30.0gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度で3時間重合した後、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)1.0gを追添し、さらに80℃で3時間重合し、次いで、110℃に昇温してこの温度で1時間重合を行なった。その後、室温まで放冷し、フラスコ内を空気で置換した。反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、重合体C-2を得た。重合体C-1と同様にしてTgを測定したところ、61℃であった。

[0158] <架橋剤(D)>

架橋剤(D)として以下の化合物を用いた。

D-1:アロニックスM-8060(東亜合成(株))

D-2:アロニックスM-305(東亜合成(株))

<感放射線性ラジカル重合開始剤(E)>

感放射線性ラジカル重合開始剤(E)として以下の化合物を用いた。

E-1:イルガキュア651(チバガイギー社製)

E-2:ルシリンTPO (BASF社製)

E-3:2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール(黒金化成(株)製)

<有機溶媒(F)>

有機溶媒(F)として以下の化合物を用いた。

F-1:2-ヒドロキシプロピオン酸エチル

F-2:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

下層用組成物の調整方法について説明する。

[0159] <下層材用組成物L-1の調製>

表1に示すように、重合体A-1(25部)、有機溶媒B-1(75部)、および界面活性剤

NBX-15(0.1部)を攪拌混合し、均一に溶解した。その後、この溶液を孔径 $3\mu\text{m}$ のメンブレンフィルター(ADVANTEC社製カプセルカートリッジフィルターCCP-FX-C1B)を用いてろ過し、下層材用組成物L-1を調製した。

[0160] <下層材用組成物L-2〜L-5の調製>

表1に従い、組成を変更した以外はL-1と同様にして、下層材用組成物L-2〜L-5を調製した。

[0161] <比較用下層用組成物CL-1およびCL-2の調製>

表1に従い、組成を変更した以外はL-1と同様にして、比較用下層材用組成物CL-1およびCL-2を調製した。

[0162] <下層用転写フィルムLF-1の作製>

下層材用組成物L-1を用いて転写フィルムを作製した。厚さ $50\mu\text{m}$ 、 11cm 角のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに、スピンコーターを用いて乾燥後の膜厚が $5\mu\text{m}$ になるように、下層材用組成物L-1を塗布した後、 100°C の対流式オーブンで10分間乾燥した。

[0163] [表1]

表1 下層材

下層材	形態	A成分	B成分	その他の成分
		式1の骨格を有する樹脂	溶剤	
L-1	液状	A-1 25部	B-1 75部	界面活性剤 NBX-15 0.1部
L-2	液状	A-1 25部	B-2 75部	界面活性剤 NBX-15 0.1部
L-3	液状	A-2 25部	B-1 75部	界面活性剤 NBX-15 0.1部
L-4	液状	A-3 25部	B-1 75部	界面活性剤 NBX-15 0.1部
L-5	液状	A-1 20部	B-1 75部	添加樹脂 1 5部 界面活性剤 NBX-15 0.1部
L-6	液状	A-1 15部	B-1 75部	添加樹脂 2 10部 界面活性剤 NBX-15 0.1部
L, F-1	ドラッグ	A-1 100部	B-1 75部	界面活性剤 NBX-15 0.1部
比較用CL-1	液状		B-2 60部	添加樹脂 3 32部 C-2 8部 界面活性剤 NBX-15 0.1部
CL-2	液状		B-2 60部	添加樹脂 4 24部 C-2 16部 界面活性剤 NBX-15 0.1部

[0164] 上層用組成物の調製方法について説明する。

[0165] <上層材用組成物U-1の調製>

表2に示すように、重合体C-1(100部)、架橋剤D-1(50部)、架橋剤D-2(20部)、開始剤E-1(25部)、開始剤E-3(3部)、有機溶媒F-1(106部)、および界面活性剤NBX-15(0.1部)を攪拌混合し、均一に溶解した。その後、この溶液を孔径10 μ mのメンブレンフィルター(ADVANTEC社製カプセルカートリッジフィルターCCP-3-C1B)を用いてろ過し、上層材用組成物U-1を調製した。

[0166] <上層材用組成物U-2の調製>

表2に従い、組成を変更した以外はU-1と同様にして、上層材用組成物U-2を調製した。

[0167] <上層用転写フィルムUF-2の作製>

上層材用組成物U-2を用いて転写フィルムを作製した。厚さ50 μ m、11cm角のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに、スピンコーターを用いて、乾燥後の膜厚が80 μ mになるよう、上層材用組成物U-2を塗布した後、120℃の対流式オーブンで10分間乾燥した。

[0168] [表2]

表2 上層材

上層材	形態	C成分	D成分	E成分	F成分	界面活性剤
		7x/-性水酸基を有する重合体	架橋剤	開始剤	溶媒	
U-1	液状	C-1 100部	D-1 50部 D-2 20部	E-1 25部 E-3 3部	F-1 106部	NBX-15 0.1部
U-2	液状	C-2 100部	D-1 51.7部	E-1 18.4部 E-2 4部	F-2 94部	NBX-15 0.1部
UF-2	ドライフィルム	C-2 100部	D-1 51.7部	E-1 18.4部 E-2 4部	F-2 94部	NBX-15 0.1部

[0169] <二層積層膜を有する転写フィルム作製>

上記の下層材用組成物L-1、上層材用組成物U-2を用いて転写フィルムを作製した。厚さ50 μ m、11cm角のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに、スピッコ

ーターを用いて、乾燥後の膜厚が $80\mu\text{m}$ になるように、上層材用組成物U-2を塗布した後、 110°C の対流式オーブンで10分間乾燥した。ついで、乾燥した塗布膜上に、スピンコーターを用いて、乾燥後の膜厚 $5\mu\text{m}$ になるように、下層材用組成物U-2を塗布した後、 120°C の対流式オーブンで10分間乾燥した。

[0170] バンプの形成方法に用いる、剥離液、評価基板について説明する。

[0171] <剥離液の調製>

ジメチルスルホキシド4500gにテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(25重量%)300gとイソプロパノール200gとを添加した後、攪拌して、剥離液1とした。

[0172] <評価基板Aの作製>

4インチシリコンウェハー上に、スパッタリングにより、1000オングストロームの厚みのクロム層を形成し、さらにその上に1000オングストロームの厚みの銅層を形成した。これを評価基板Aとした。

[0173] <評価基板Bの作製>

上記評価基板Aのスパッタ面上に、(i) m-クレゾール/p-クレゾール=60/40(モル比)からなるクレゾールノボラック樹脂(ポリスチレン換算重量平均分子量8700)、(ii)ヘキサメトキシメチルメラミン、(iii)架橋微粒子、(iv)スチリレービス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、および(v)乳酸エチルを含有するソルダーレジスト(JSR(株)製、特願2000-334348号中に記載の実施例1の感光性絶縁樹脂組成物)を塗布し、 90°C の対流式オーブンで10分間乾燥し、厚さ $3\mu\text{m}$ の均一な塗膜を作製した。

[0174] ついで、高圧水銀灯[アライナー(Suss Microtech社製MA-150)]を用いて、パターンマスクを介し、波長350nmにおける露光量が $300\sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ となるように露光し、 90°C の対流式オーブンで15分間加熱(Post Exposure Bake:以下、「PEB」という。)を行った。その後、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、 23°C で2〜3分間、パドル現像(圧力; $3\text{kgf}\cdot\text{cm}^2$)を行い、さらに、高圧水銀灯を用いて波長350nmにおける露光量が $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ となるように露光した。この基板を対流式オーブンに入れ、 150°C で2時間、さらに 170°C で2時間加熱して硬化膜を有する基板を得た。これを評価基板Bとした。

[0175] これらの基板は第一開口パターンとして以下のパターンが混在している。

[0176] 150 μ mピッチで開口径95 μ mのホールパターン

125 μ mピッチで開口径80 μ mのホールパターン

バンプ形成用二層膜の作成方法について説明する。

[0177] (スピコート法によるバンプ形成用二層積層膜の作製)

〈評価基板Aを用いる場合〉

スピコーターを用いて、乾燥後の膜厚5 μ mになるよう、下層材用組成物を塗布した後、120℃のホットプレートで5分間乾燥した。この下層の上に、スピコーターを用いて、乾燥後の膜全体の厚みが85 μ mになるよう、上層材用組成物を塗布した後、120℃のホットプレートで5分間乾燥して二層積層膜を作製した。

[0178] 〈評価基板Bを用いる場合〉

スピコーターを用いて、乾燥後の膜厚5 μ mになるよう、下層材用組成物を塗布した後、110℃のホットプレートで10分間乾燥した。この下層の上に、スピコーターを用いて、乾燥後の膜全体の厚みが85 μ mになるよう、上層材用組成物を塗布した後、110℃のホットプレートで10分間乾燥して二層積層膜を作製した。

[0179] (ラミネート法によるバンプ形成用下層の作製)

下層材用転写フィルムを基板上に接触させ、下層を転写し、支持フィルムを剥離した。この操作により、ドライフィルム状の下層をラミネートした。

[0180] ラミネート条件は以下の通りである。

[0181] ロール温度:120℃

ロール圧:0.4MPa

搬送速度:0.5m/min.

(ラミネート法によるバンプ形成用上層の作製)

上層用転写フィルムを基板の上の下層に接触させ上層を転写した。この操作により、ドライフィルム状の上層をラミネートした。

[0182] ラミネート条件は以下の通りである。

[0183] ロール温度:120℃

ロール圧:0.4MPa

搬送速度:0.5m/min.

(ラミネート法によるバンプ形成用二層積層膜の作製)

二層積層膜を有する転写フィルムを基板上に接触させ、二層積層膜を一括して転写した。この操作により、基板上に二層積層膜をラミネートした。

[0184] ラミネート条件は以下の通りである。

[0185] ロール温度: 120°C

ロール圧: 0.4MPa

搬送速度: 0.5m/min.

上記材料と剥離液、評価基板を使用して以下の実施例を行った。

[0186] [実施例1]

パターンおよびバンプの形成

<塗布>

評価基板A上に、下層材用組成物L-1を用いてスピコート法により膜厚5 μ mの下層を形成した。この下層の上に上層材用組成物U-1を用いてスピコート法により上層を形成し、膜全体の厚みが85 μ mの二層積層膜を作製した。乾燥後、スピコート時に発生した外周部の盛り上がり部分をアセトンを用いて除去した。

[0187] <露光>

高圧水銀灯〔アライナー (Suss Microtec社製MA-150)〕を用い、パターン付きガラスマスクを介して波長420nmにおける露光量が1000mJ/cm²となるように露光した。露光時にはパターン付きガラスマスクと上層材塗布面間のギャップが30 μ mになるように調整した。

[0188] <現像>

露光した基板は、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含有する水溶液(以下、TMAH現像液と略す。)中でパドル現像した。現像時の液盛り時間は90秒を中心に15秒刻みで調整した。現像後、イオン交換水で60秒間リンスした。

[0189] このパターンニング基板は、50 μ m×50 μ mの開口を有するホールパターンが多数存在する。

[0190] 現像後、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡にてパターン形状を確認し、以下の基準で評価した。結果を表4に示す。

パターン形状 ○:

50 μ m \times 50 μ mの開口を有するホールパターンが現像残りなく現像されており、かつパターンの浮き、剥がれなどがみられない現像時間がある。

パターン形状 ×:

50 μ m \times 50 μ mの開口を有するホールパターンに現像残り、あるいはパターンの浮き、剥がれがみられ、現像時間のマージンがない。

[0191] <ハンダ埋め込み>

評価基板B上に、下層材用組成物L-1を用いて、スピンコート法により膜厚5 μ mの下層を形成した。この下層の上に上層材用組成物U-1を用いて、スピンコート法により上層を形成し、膜全体の厚みが85 μ mの二層積層膜を作製した。乾燥後、スピンコート時に発生した外周部の盛り上がり部分をアセトン滴下によって除去した。

[0192] 以降は上記した<露光>、<現像>によりパターンニングを実施した。露光に際して用いたパターン付きガラスマスクは、第一開口パターンと適合する位置に5 μ mから10 μ m開口径の広いパターン(以下「第2開口パターン」という。)が存在する。第一開口パターンと第二開口パターンの対応関係は以下の表3の通りである。

[0193] [表3]

表3

	第一開口パターン	第二開口パターン
150 μ mピッチの場合	開口径 95 μ m	開口径 100 μ m
125 μ mピッチの場合	開口径 80 μ m	開口径 90 μ m

[0194] 本パターンニング基板を高圧水銀灯〔アライナー(Suss Microtec社製MA-150)〕を用い、パターン付きガラスマスクを介して波長420nmにおける露光量が5000mJ/cm²となるように露光し、ついで100℃で30分間クリーンオープン内でベークすることで、上層の硬化反応を促進した。

[0195] この後、二層積層膜の表面全体に、スキージを用いて、半田ペーストを塗布し、凹形状の半田バンプ形成用開口に半田ペーストを完全に充填した。なお、ここで充填した半田ペーストは、千住金属工業(株)製のエコソルダーペーストM705-221BM 5-10-11 (Sn:Ag:Cu=96.5:3:0.5(重量比))で配合させた主として粒径5-20 μ mの半田を含有するもので、その粘度を190Pa・sに調整したものである。次いで

、半田ペースト形成用開口に充填した半田ペースト以外の半田ペーストを、スキージを用いて除去することにより、半田ペーストの表面を平坦化した。

[0196] <リフロー>

その後、上記工程で印刷した半田ペーストを最高到達温度250℃でリフローした。リフロー後の基板を光学顕微鏡で観察することにより、半田ペーストの印刷性を評価した。

[0197] 評価基準

半田ペーストの印刷性 ○:

半田ボールが均一に球状になっており、半田ボールがつながってしまういわゆるブリッジがみられない、レジスト開口部に半田ボールが形成されていない。

半田ペーストの印刷性 ×:

半田ボール形状が不均一である、半田ボールがつながってしまういわゆるブリッジがみられる、レジスト開口部に半田ボールが形成されていない。

[0198] <剥離>

1Lのジメチルスルホキシドを剥離槽中に入れ、30℃に加温した。この剥離槽中に、上記のリフローした基板を30分間、攪拌しながら浸漬することで二層積層膜を剥離した。剥離槽にて剥離処理した基板を目視観察し、剥離の程度を観察した。

[0199] 評価基準

DMSOに対する剥離性 ○:大部分の二層積層膜が剥離する。

DMSOに対する剥離性 ×:まったく剥離しない。

[0200] また、1Lの剥離液1を別の剥離槽中に入れ、30℃に加温した。この剥離槽中に、上記のDMSOによって剥離処理した基板をさらに20分間攪拌しながら浸漬することで残存する二層積層膜を剥離した。基板はイソプロピルアルコールにてリンスした後に、水洗しエアーガンにて乾燥した。

[0201] 剥離処理後、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡で基板表面、半田バンプを観察し、以下の基準で評価した。

剥離液1に対する剥離性 ○:基板面上に剥離残りがまったくみられない。

剥離液1に対する剥離性 △:基板面上に目視では剥離残りはみられないが、光学

顕微鏡による観察で剥離残りが確認された。

剥離液1に対する剥離性 ×:基板面上に剥離残りが目視で観察される。

[0202] 実施例1の評価結果を表4に示した。

[0203] [実施例2〜7]

実施例1と同様の手順で、表4に示す下層材と上層材の組み合わせについて評価した。結果を表4に示した。

[0204] [実施例8]

評価基板A, およびB上に下層材用転写フィルムLF-1を用いて、ラミネート法により下層を形成した。その後、上層材用組成物U-1を用いてスピコート法により上層を形成し、全体の膜厚が $85\mu\text{m}$ の積層膜を作製した。以降は、実施例1と同様の手順で実施し、パターンおよびバンプの形成を行い評価した。評価結果は表4に示す。

[0205] [実施例9]

評価基板A, およびB上に下層材用組成物U-1を用いてスピコート法で下層を形成した。その後、上層用転写フィルムUF-2を用いて、ラミネート法により上層を形成し、全体の膜厚が $85\mu\text{m}$ の積層膜を作製した。以降は、実施例1と同様の手順で実施し、パターンおよびバンプの形成を行い評価した。評価結果は表4に示す。

[0206] [実施例10]

評価基板A, およびB上に下層用転写フィルムLF-1を用いて、ラミネート法により下層を形成した。その後、上層用転写フィルムUF-2を用いて、ラミネート法により上層を形成し、全体の膜厚が $85\mu\text{m}$ の積層膜を作製した。以降は、実施例1と同様の手順で実施し、パターンおよびバンプの形成を行い評価した。評価結果は表4に示す。

[0207] [実施例11]

評価基板A, およびBに上記バンプ形成用二層積層膜を有する転写フィルムを用いて、ラミネート法により、膜厚約 $85\mu\text{m}$ の二層積層膜を得た。以降は、実施例1と同様の手順で実施し、パターンおよびバンプの形成を行い評価した。評価結果は表4に示す。

[0208] [比較例1]

評価基板A, およびB上に、上層材用組成物U-1を用いてスピンコート法により上層のみを形成した。以降は、実施例1と同様の手順で実施し、パターンおよびバンプの形成を行い評価した。評価結果は表4に示す。

[0209] 〔比較例2〕

表4に従い、上層材用組成物U-1を上層材用組成物U-2に変更した以外は比較例1と同様にパターンおよびバンプの形成を行い評価した。評価結果は表4に示す。

[0210] 〔比較例3〜4〕

比較例3〜4は、表4に従い、下層材用組成物を各々CL-1あるいはCL-2に変更したこと以外は実施例1と同様にパターンおよびバンプの形成を行い評価した。評価結果は表4に示す。

[0211] 〔表4〕

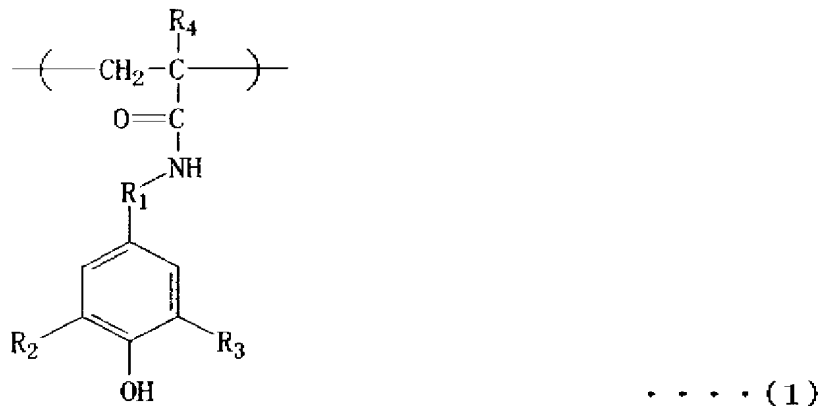
表 4 実施例

	下層材	上層材	パターン形状	半田ペースト の印刷性	剥離性 (DMSO、30°C)	剥離性 (剥離液 1、30°C)
実施例 1	L-1	U-1	○	○	○	○
実施例 2	L-2	U-1	○	○	○	○
実施例 3	L-3	U-1	○	○	○	○
実施例 4	L-4	U-1	○	○	○	○
実施例 5	L-5	U-1	○	○	○	○
実施例 6	L-6	U-1	○	○	○	○
実施例 7	L-1	U-2	○	○	○	○
実施例 8	LF-1	U-1	○	○	○	○
実施例 9	L-1	UF-2	○	○	○	○
実施例 10	LF-1	UF-2	○	○	○	○
実施例 11	二層ドライフィルム		○	○	○	○
比較例 1		U-1	○	○	×	×
比較例 2		U-2	○	○	×	×
比較例 3	CL-1	U-1	○	○	×	△
比較例 4	CL-2	U-1	○	○	×	○

請求の範囲

- [1] (I) 下記一般式(1)で表される構造単位を有する重合体(A)、および有機溶媒(B)を含有する組成物からなる下層、および
- (II) ネガ型感放射線性樹脂組成物からなる上層よりなることを特徴とするバンプ形成用二層積層膜。

[化1]



- (式(1)中、 R_1 は $\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---}$ であり、 n は0から3の整数である。 R_2 、 R_3 、および R_4 は、同一であっても異なってもよく、水素または炭素数1から4のアルキル基である。)
- [2] 前記上層(II)を形成するネガ型感放射線性樹脂組成物が、カルボキシル基および／またはフェノール性水酸基を有する重合体(C)、架橋剤(D)、感放射線性ラジカル重合開始剤(E)、および有機溶媒(F)を含有することを特徴とする請求項1に記載のバンプ形成用二層積層膜。
- [3] 上記重合体(C)のガラス転移温度(T_g)が、 40°C 以上であることを特徴とする請求項2に記載のバンプ形成用二層積層膜。
- [4] 請求項1に記載の積層膜を支持フィルム上に設けたことを特徴とする転写フィルム。
- [5] 少なくとも下記の工程を行うことを特徴とする配線基板表面の電極パッド上へのバンプの形成方法。
- (a) 基板上に請求項1に記載の二層積層膜を形成した後、電極パッドの対応位置

に開口パターンを形成する工程、

(b) 前記開口パターン内に低融点金属を導入する工程、

(c) 加熱処理することで前記低融点金属をリフローしてバンプを形成する工程、

(d) 前記二層積層膜を基板から剥離、除去する工程。

[6] 少なくとも下記の工程を行うことを特徴とする配線基板表面の電極パッド上へのバンプの形成方法。

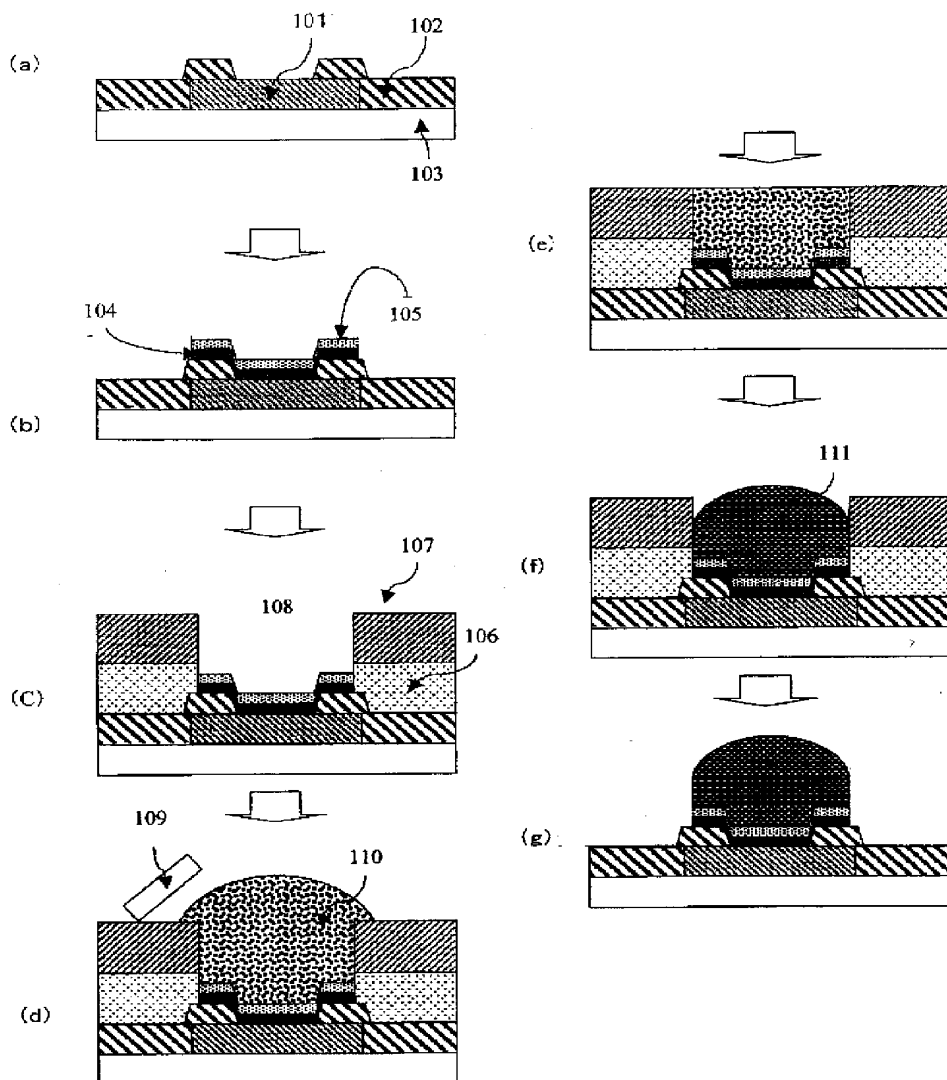
(a) 基板上に請求項1に記載の二層積層膜を形成した後、電極パッドの対応位置に開口パターンを形成する工程、

(b) 前記開口パターン内に低融点金属を導入する工程、

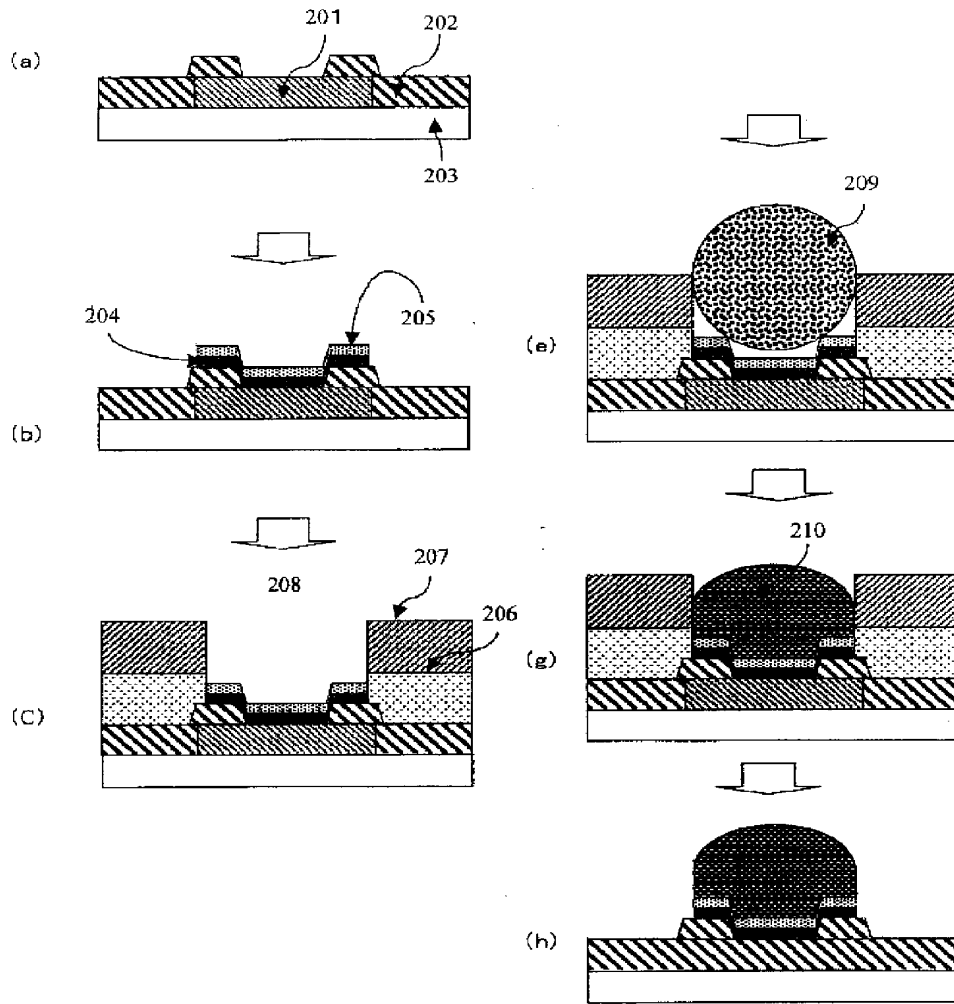
(d') 前記二層積層膜を基板から剥離、除去する工程、

(c') 加熱処理することで前記低融点金属をリフローしてバンプを形成する工程。

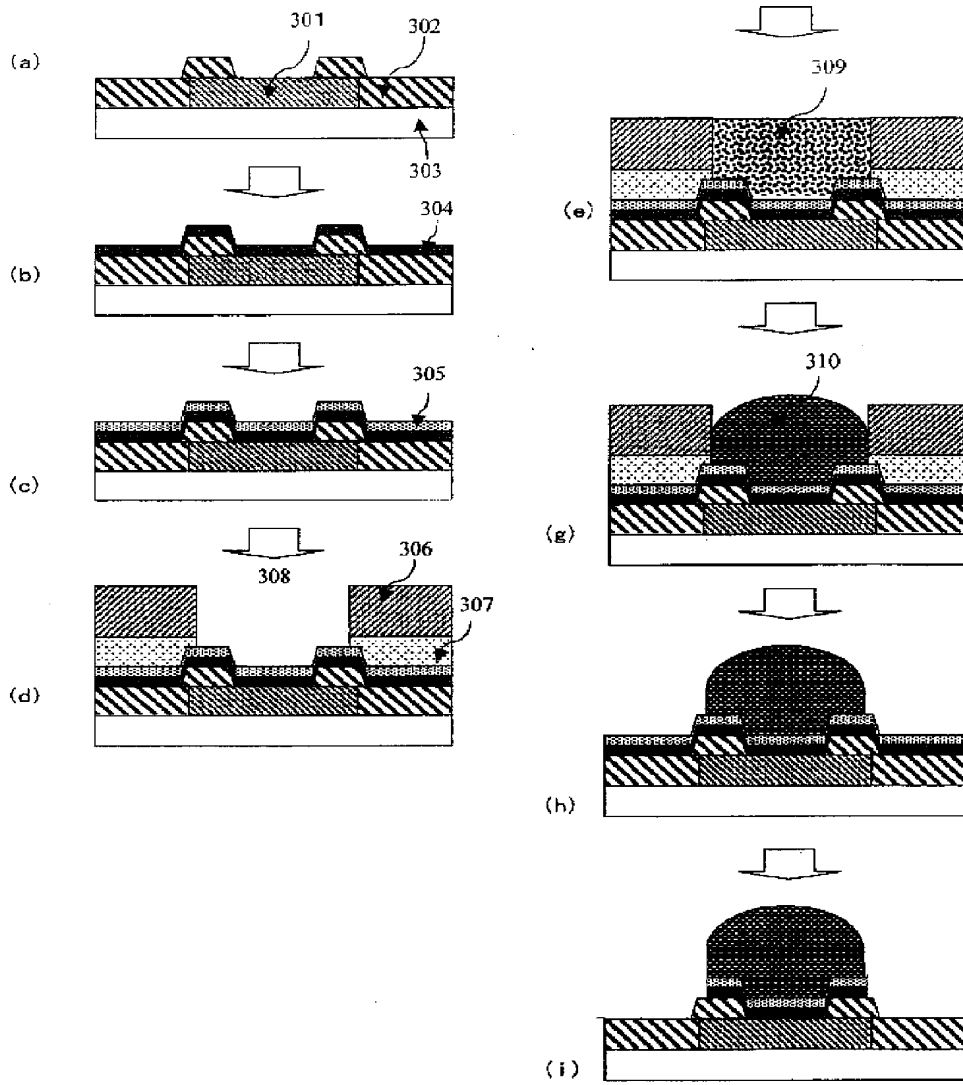
[図1]



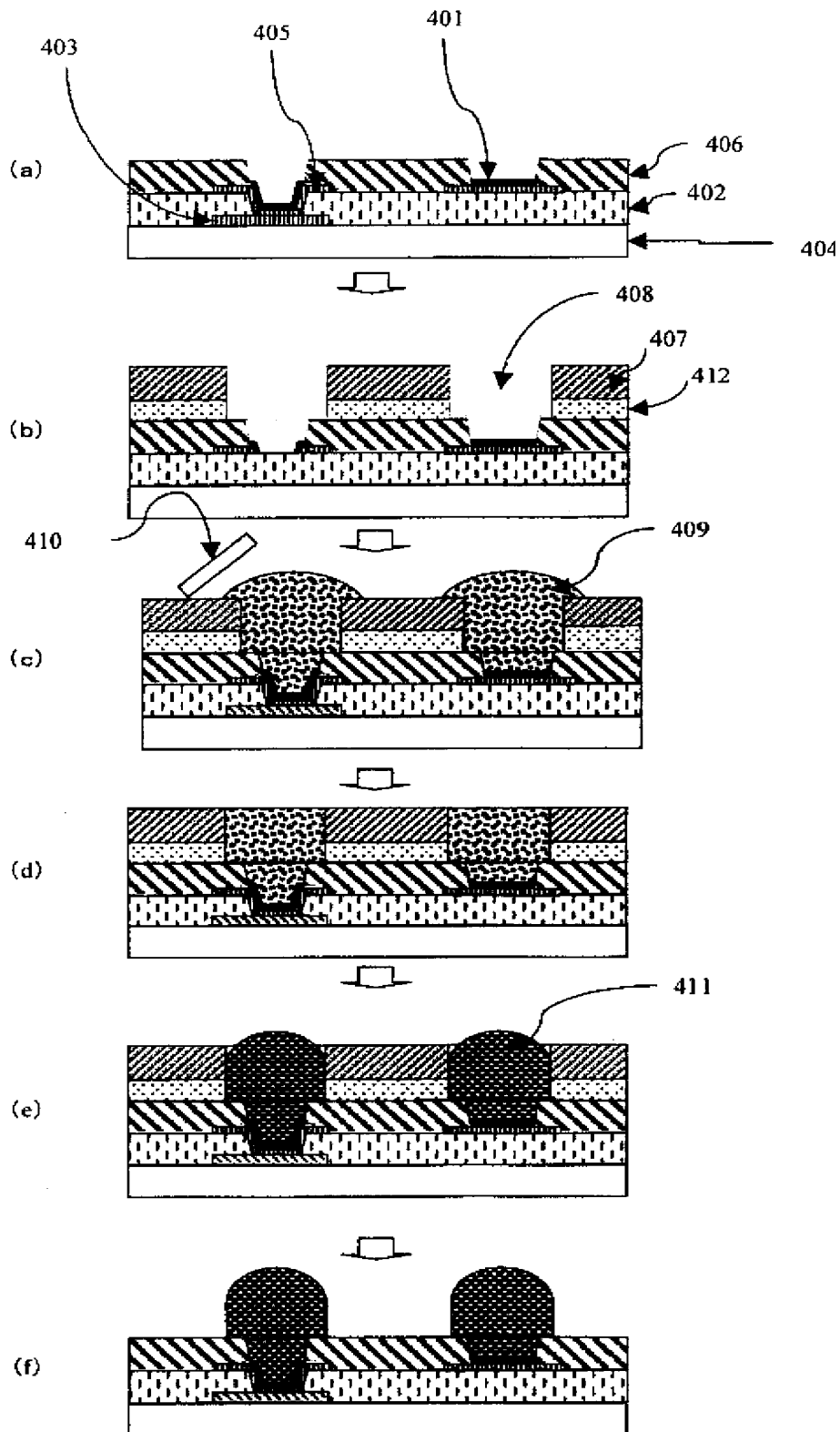
[図2]



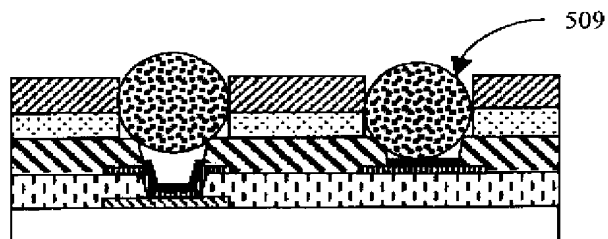
[図3]



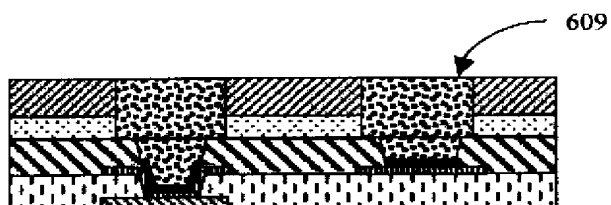
[[図4]]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03F7/11, H05K3/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03F7/00-7/18, 7/26-7/42, H05K3/34, H01L21/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2003-140347 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 14 May, 2003 (14.05.03), Full text & US 2003/87187 A1	1, 5, 6 2-4
Y A	JP 2002-539282 A (Arch Specialty Chemicals Inc.), 19 November, 2002 (19.11.02), Full text & US 6492092 B1 & WO 2000/53645 A1	1, 5, 6 2-4
Y A	JP 2000-208911 A (Toyama Nihon Denki Kabushiki Kaisha), 28 July, 2000 (28.07.00), Full text; all drawings & US 6420255 B1	5 1-4, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
07 March, 2005 (07.03.05)

Date of mailing of the international search report
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002575

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 10-107037 A (Casio Computer Co., Ltd.), 24 April, 1998 (24.04.98), Full text; all drawings (Family: none)	6 1-5
A	JP 8-31733 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 02 February, 1996 (02.02.96), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 7-74251 A (Sony Corp.), 17 March, 1995 (17.03.95), Full text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2001-56570 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 27 February, 2001 (27.02.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 9-321049 A (Toshiba Corp.), 02 December, 1997 (02.12.97), Full text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2000-39709 A (JSR Corp.), 08 February, 2000 (08.02.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2004-20643 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 22 January, 2004 (22.01.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 7-333836 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 22 December, 1995 (22.12.95), Full text (Family: none)	1-6
P,A	WO 2004/19667 A1 (JSR Corp.), 04 March, 2004 (04.03.04), Full text; all drawings & JP 2004-140313 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ G03F7/11, H05K3/34		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ G03F7/00-7/18, 7/26-7/42, Int. Cl ⁷ H05K3/34, H01L21/60		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	J P 2003-140347 A (東京応化工業株式会社) 2003. 05. 14, 全文 & US 2003/87187 A1	1, 5, 6 2-4
Y A	J P 2002-539282 A (アーチ・スペシャルティ・ケミ カルズ・インコーポレイテッド) 2002. 11. 19, 全文 & US 6492092 B1 & WO 2000/53645 A1	1, 5, 6 2-4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07. 03. 2005		国際調査報告の発送日 22. 3. 2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 伊藤 裕美 2H 3209 電話番号 03-3581-1101 内線 3229

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2000-208911 A (富山日本電気株式会社) 2000. 07. 28, 全文, 全図 & US 6420255 B1	5 1-4, 6
Y A	JP 10-107037 A (カシオ計算機株式会社) 1998. 04. 24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	6 1-5
A	JP 8-31733 A (日本合成ゴム株式会社) 1996. 02. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 7-74251 A (ソニー株式会社) 1995. 03. 17, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2001-56570 A (松下電子工業株式会社) 2001. 02. 27, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 9-321049 A (株式会社東芝) 1997. 12. 02, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-39709 A (ジェイエスアール株式会社) 2000. 02. 08, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2004-20643 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 01. 22, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 7-333836 A (富士写真フイルム株式会社) 1995. 12. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-6
PA	WO 2004/19667 A1 (JSR株式会社) 2004. 03. 04, 全文, 全図 & JP 2004-140313 A	1-6